

METHOD FOR PRODUCING 2,4,5-TRIALKYL BENZALDEHYDE**Publication number:** JP2002173459**Publication date:** 2002-06-21**Inventor:** JO HAKUKEI; TAKAHASHI TSUKASA; OONOKI YASUO**Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND**Classification:****- international:** *C07C45/50; C07B61/00; C07C47/542; C07B61/00; C07C45/00; C07B61/00; C07C47/52; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C45/50; C07C47/542***- European:****Application number:** JP20010296390 20010927**Priority number(s):** JP20010296390 20010927; JP20000297105 20000928[Report a data error here](#)**Abstract of JP2002173459**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for safely producing a 2,4,5-trialkylbenzaldehyde useful as an intermediate for various chemical products, especially a raw material for pyromellitic acid anhydride, from a 1,2,4-trialkylbenzene at a low cost. **SOLUTION:** This method for producing a 2,4,5-trialkylbenzaldehyde comprises carbonylation of a 1,2,4-trialkylbenzene with carbon monoxide in the presence of a catalyst and is characterized by that trifluoromethanesulfonic acid is essential as the catalyst.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-173459
(P2002-173459A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 7 C 45/50		C 0 7 C 45/50	4 H 0 0 6
47/542		47/542	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2001-296390 (P2001-296390)
(22) 出願日	平成13年9月27日 (2001.9.27)
(31) 優先権主張番号	特願2000-297105 (P2000-297105)
(32) 優先日	平成12年9月28日 (2000.9.28)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)

(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(72) 発明者	徐 柏▲慶▼ 中華人民共和国北京市海淀区清華園 清華 大学内
(72) 発明者	高橋 典 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 1, 2, 4-トリアルキルベンゼンから種々の化学製品の間媒体、特に無水ピロメリット酸の原料として有用な 2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドを安価かつ安全に製造する方法を提供する。

【解決手段】 1, 2, 4-トリアルキルベンゼンを触媒の存在下で一酸化炭素によりカルボニル化反応して 2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドを製造する方法であって、該触媒は、トリフルオロメタンスルホン酸を必須とするものである 2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 2, 4-トリアルキルベンゼンを触媒の存在下で一酸化炭素によりカルボニル化反応して2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドを製造する方法であって、該触媒は、トリフルオロメタンスルホン酸を必須とするものであることを特徴とする2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドの製造方法。

【請求項2】 前記2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドの製造方法は、モル比で1, 2, 4-トリアルキルベンゼンの1～10倍のトリフルオロメタンスルホン酸の存在下に、一酸化炭素圧が0.01～10 MPa、反応温度が-50～50℃の反応条件により行われることを特徴とする請求項1記載の2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドの製造方法に関する。より詳しくは、種々の化学製品の間体、特に無水ピロメリット酸の原料として有用な2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族アルデヒド類は、種々の化学製品の間体として有用な化合物であり、中でもトリアルキルベンズアルデヒドは芳香族ポリカルボン酸の前駆体として工業的に重要な中間体である。特に、2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドは、耐熱性樹脂、可塑剤、エポキシ樹脂用硬化剤等として、近年ますますその重要性が高まっている無水ピロメリット酸の原料として、非常に重要な化合物と言える。

【0003】トリアルキルベンズアルデヒドの製造法としては、テトラアルキルベンゼンの液相酸化による方法、トリアルキルベンゼンの一酸化炭素によるカルボニル化反応等が知られている。

【0004】中でもトリアルキルベンゼンの一酸化炭素によるカルボニル化反応は、収率も良く産業上好ましい方法であると言える。しかしながら、従来知られている方法では、反応圧が高く、設備費等が高価なものとなる、また、反応原料に対し大過剰の触媒を使用する等、工業的には改善する余地があった。更に、触媒として $\text{HF}-\text{BF}_3$ 系を用い、少ない触媒量で、かつ、低温、低圧での反応により比較的高い収率で、トリアルキルベンゼンからトリメチルベンズアルデヒドが得られる方法も知られている。これについて化学工学、50〔9〕(1986)小松、p. 614-618には、芳香族アルデヒド製造プロセスの合成過程に関し、プソイドキュメン(1, 2, 4-トリメチルベンゼン)と一酸化炭素との反応において $\text{HF}-\text{BF}_3$ を触媒として行うことが開示されている。しかしながら、触媒である HF 、 BF_3 はいずれも毒性、腐食性が高くかつ常温では気体でありそ

の取り扱いには細心の注意が必要となる。

【0005】ところで、無水ピロメリット酸の原料等として用いられる2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドを製造する場合には、原料となるトリアルキルベンゼンの3つのアルキル基の置換位置は1, 2, 4位である必要があり、なおかつ5位に選択的なカルボニル化反応を行うことが必要である。すなわち1, 2, 4-トリアルキルベンゼンの5位が選択的にカルボニル化される必要があり、その他の部位がカルボニル化された2, 3, 5-トリメチルベンズアルデヒドや2, 3, 6-トリメチルベンズアルデヒドが多く生成した場合には目的物の収率が低下することになる。また、国際特許公開第00/15594号パンフレット(2000)の実施例17～19に記載されているような1, 2, 4-トリアルキルベンゼンの不均化反応が生じた場合はさらに多種の副生成物が生じ収率が低下する。従って、不均化反応を生じることなく高選択的に1, 2, 4-トリアルキルベンゼンの5位をカルボニル化することができる技術が望まれている。

【0006】J. Org. Chem. 50〔9〕(1985)(米)p. 1483には、基質として1, 3, 5-トリアルキルベンゼンを用い、過酸触媒として $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を用いてカルボニル化反応を行う技術が開示されている。しかしながら、1, 2, 4-トリアルキルベンゼンについては記載がなく、2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドを効率よく製造するための工夫の余地があった。

【0007】国際公開第00/15593号パンフレット(2000)には、アルキル芳香族アルデヒドを得るために、高沸点のカルボニル化触媒の存在下、一酸化炭素でアルキル芳香族化合物を反応する方法に関し、高沸点のカルボニル化触媒としての炭素数2～18の過フルオロアルキルスルホン酸が開示され、国際公開第00/15594号パンフレット(2000)には、アルキル芳香族アルデヒドを得るために、酸性イオン性液体の存在下、一酸化炭素でアルキル芳香族化合物を反応する方法が開示されている。また、特開昭64-75442号公報には、超強酸中、銅(I)又は銀カルボニル触媒の存在下、芳香族化合物と一酸化炭素を反応させる芳香族アルデヒドの製造方法が開示され、特公平6-21093号公報には、フルオロ硫酸一五フッ化アンチモン系等の特定の超強酸中、銅(I)又は銀カルボニル触媒の存在下、芳香族化合物と一酸化炭素を反応させる芳香族アルデヒドの製造方法が開示されている。

【0008】しかしながら、これらの技術でも、高選択的に1, 2, 4-トリアルキルベンゼンの5位にカルボニル化反応を行うことにより、2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドを安価かつ安全に製造するための工夫の余地があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、1, 2, 4-トリアルキルベンゼンから2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドを安価かつ安全に製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々のトリアルキルベンズアルデヒドの製造方法を検討するうち、トリアルキルベンゼンの一酸化炭素によるカルボニル化反応による方法にまず着目した。このような方法の場合、例えば、無水ピロメリット酸の原料を得るという目的からは、カルボニル化の位置選択性が重要であり、1, 2, 4-トリアルキルベンゼンの5位が選択的にカルボニル化される必要があり、その他の部位がカルボニル化された2, 3, 5-トリメチルベンズアルデヒドや2, 3, 6-トリメチルベンズアルデヒドが多く生成した場合には目的物の収率が低下して目的を達成できなくなるが、トリフルオロメタンスルホン酸を必須とする触媒を用いることにより、極めて高選択的に1, 2, 4-トリアルキルベンゼンの5位をカルボニル化して2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドが得られることを見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達したものである。

【0011】すなわち本発明は、1, 2, 4-トリアルキルベンゼンを触媒の存在下で一酸化炭素によりカルボニル化反応して2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドを製造する方法であって、上記触媒は、トリフルオロメタンスルホン酸を必須とするものである2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドの製造方法である。以下に、本発明を詳述する。

【0012】本発明の2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドの製造方法は、1, 2, 4-トリアルキルベンゼンを触媒の存在下で一酸化炭素によりカルボニル化反応する工程を含む。このような工程においては、1, 2, 4-トリアルキルベンゼンを反応原料として2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドを製造することになる。上記反応原料としては、1, 2, 4-トリアルキルベンゼン以外の化合物等を含んでいても含んでいなくてもよいが、1, 2, 4-トリアルキルベンゼンのみをカルボニル化反応(2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドの製造)に付することが好ましい。なお、1, 2, 4-トリアルキルベンゼンは、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

【0013】上記1, 2, 4-トリアルキルベンゼンが有するアルキル基としては、特に限定されないが、得られた2, 4, 5-トリアルキルベンゼンを無水ピロメリット酸原料として供するには、アルキル基の炭素数は小さい事が望まれ、炭素数が1~3の範囲が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。また、1, 2, 4-トリアルキルベ

ンゼンの3つのアルキル基は、同一のものであってもよく、異なってもよい。

【0014】本発明の製造方法において、上記触媒は、トリフルオロメタンスルホン酸を必須とするものである。すなわち本発明において用いる触媒は、トリフルオロメタンスルホン酸以外の化合物等の1種又は2種以上を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

【0015】上記触媒として用いるトリフルオロメタンスルホン酸の使用形態としては特に限定されず、そのまま用いてもよく、担体に担持する等して固定化して用いてもよい。触媒を固定化することにより反応液と触媒との分離が容易になる等、工業的に有利となる。担体としては特に限定されず、例えば、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、セリウム、スズ、タングステン、ニオブ等の金属の酸化物、炭化物、窒化物等及びこれらの混合物、ゼオライト、シリカアルミナ、チタニア-シリカ、ヘテロポリ酸のアルカリ金属塩等の無機化合物、又は、イオン交換樹脂、ポーラスポリマー等の有機化合物が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0016】本発明におけるカルボニル化反応における反応条件としては、特に限定されるものではないが、例えば、モル比で1, 2, 4-トリアルキルベンゼンの1~10倍のトリフルオロメタンスルホン酸の存在下に、一酸化炭素圧(CO分圧)が0.01~10MPa、反応温度が-50~50℃となるようにすることが好ましい。触媒量は1, 2, 4-トリアルキルベンゼンの転化率や反応速度に影響するが、1, 2, 4-トリアルキルベンゼンの6倍モルのトリフルオロメタンスルホン酸を使用することにより93mol%の収率が得られ、10倍モルより多く加えても効果の向上は少ないと考えられる。また、CO分圧も反応速度や転化率に影響を及ぼし、0.1MPa以下の場合には転化率が極めて小さくなるおそれがあるが、それ以上とすると反応速度や転化率が向上することとなる。CO分圧を10MPaより高めても、反応上問題はないが設備が高価になるおそれがある。反応温度を高めることは、反応速度の向上させるが、同時に副生成物も増加させることになる。トリフルオロメタンスルホン酸の使用量としては、より好ましくは、モル比で1, 2, 4-トリアルキルベンゼンの2~8倍であり、CO分圧としては、より好ましくは、0.2~10MPaであり、反応温度としては、より好ましくは、-20~30℃である。

【0017】また反応条件としては、攪拌速度を高める等、COガスと反応原料や触媒等が含まれる反応液との接触効率を高めることも有効である。工業的实施においては、これら要素を組み合わせることで最適な反応条件が設定されることが好ましい。例えば、触媒量やCO分圧を抑えて、低転化率で反応を行うことも触媒費や装置建設費を削減する上で有効である。また、逆に触媒

量、CO分圧、反応温度を高め、装置を小型化することが有効な場合も考えられる。例えば、トリフルオロメタンスルホン酸を1, 2, 4-トリアルキルベンゼンの4倍量として、CO圧力を1 MPa程度に抑えた条件は、トリフルオロメタンスルホン酸を1, 2, 4-トリアルキルベンゼンの6倍量以上、CO圧を6 MPa以上使用する条件より2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドの収率が低下するのは明白であるが、触媒回収費や装置コストの面から優位になる場合もある。

【0018】上記カルボニル化反応により生成した2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドと触媒とを分離する方法としては特に限定されず、例えば、触媒と生成物の沸点差を利用して反応後混合物を直接蒸留して触媒を回収する方法や反応混合物に水を加えた後溶剤で抽出し、触媒を水相に生成物を油相に回収する等の方法を適用することが出来る。また、固定化した触媒を使用した場合は、濾過する等公知の方法によって、生成物と触媒とを分離することができる。

【0019】本発明の製造方法では、上述したように1, 2, 4-トリアルキルベンゼンの一酸化炭素によるカルボニル化反応を行う際に、触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸を用いることにより、2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドを安価かつ安全に製造することができる。本発明により製造されてなる2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドは、芳香族ポリカルボン酸の前駆体等のように化学製品の間体や、耐熱性樹脂、可塑剤、エポキシ樹脂用硬化剤等として有用な化合物であり、特に、無水ピロメリット酸の原料として好適なものである。

【0020】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0021】実施例1

100 mlのオートクレーブに、1, 2, 4-トリメチ

ルベンゼン6.7 gをとり、ここにトリフルオロメタンスルホン酸50 gを徐々に加えた後、内部をCOで置換した後CO圧5 MPa、反応温度0℃で90分間反応を行った。反応終了後、反応混合物を氷水中に注ぎ、生成物をエチルエーテルで抽出した。得られたエーテル溶液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、2, 4, 5-トリメチルベンズアルデヒドが93モル%収率で得られた。転化した1, 2, 4-トリメチルベンゼンに対する2, 4, 5-トリメチルベンズアルデヒドの選択率は98%であった。GC、NMRによる分析の結果、位置異性体および不均化反応由来の副生成物は検出されなかった。微量の副生成物ピークが2つ存在したが、マスペクトル分析から2, 3量体に近い高分子量の物質であり、目的生成物との分離は容易であった。

【0022】実施例2～11

実施例1の反応温度、トリフルオロメタンスルホン酸と1, 2, 4-トリメチルベンゼンの比率、CO圧力、反応時間、攪拌速度を各々表1に記載するように変更して反応を行った。結果を表1に示した。

【0023】表1中の数値は、以下の計算式により計算した値である。

触媒/原料 = [トリフルオロメタンスルホン酸の仕込み量(モル数)] / [1, 2, 4-トリメチルベンゼンの仕込み量(モル数)]

転化率 = [反応した1, 2, 4-トリメチルベンゼン量(モル数)] / [1, 2, 4-トリメチルベンゼンの仕込み量(モル数)] × 100

収率 = [2, 4, 5-トリメチルベンズアルデヒドの生成量(モル数)] / [1, 2, 4-トリメチルベンゼンの仕込み量(モル数)] × 100

選択率 = [2, 4, 5-トリメチルベンズアルデヒドの生成量(モル数)] / [反応した1, 2, 4-トリメチルベンゼン(モル数)] × 100

【0024】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
CO圧力 (MPa)	6	6	6	0.1	0.2	2	7.5	6	6	6	2
触媒／原料 (モル／モル)	6	4	2	4	4	4	4	4	4	4	4
反応温度 (℃)	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0
反応時間 (分)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	180	360
撹拌速度 (rpm)	360	360	360	360	360	360	360	360	640	360	640
転化率 (%)	94.8	72.9	17.1	2.2	42.3	69.9	75.2	77.2	76.0	80.4	80.0
収率 (モル%)	92.9	69.4	14.8	0.4	35.9	66.7	71.9	71.0	74.2	77.4	72.8
選択率 (モル%)	98.0	95.1	86.0	17.8	85.0	95.4	95.5	92.0	97.7	96.3	91.0

【0025】

【発明の効果】本発明は、上述のような構成よりなるため、芳香族ポリカルボン酸の前駆体等のように化学製品の中間体や、耐熱性樹脂、可塑剤、エポキシ樹脂用硬化

剤等として有用であり、特に、無水ピロメリット酸の原料として好適な2, 4, 5-トリアルキルベンズアルデヒドを安価かつ安全に製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 大軒 康夫
東京都千代田区内幸町一丁目1番1号 株式会社日本触媒内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC45 BA52 BC10 BC11
BC34 BE40
4H039 CA62 CF10 CF30